

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of:

MATSUMOTO, et al.

Atty. Docket No. 101175-00039

Serial No.: NEW

Examiner: Unknown

Filed: Concurrently Herewith

Art Unit: Unknown

For: ELECTRICAL DOUBLE-LAYER CAPACITOR

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Date: November 25, 2003

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign application(s) in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2002-348881 filed on November 29, 2002

In support of this claim, certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these/this document.

Please charge any fee deficiency or credit any overpayment with respect to this paper to Deposit Account No. 01-2300.

Respectfully submitted,



Charles M. Marmelstein
Registration No. 25,895

Customer No. 004372
AREN'T FOX KINTNER PLOTKIN & KAHN, PLLC
1050 Connecticut Avenue, N.W.,
Suite 400
Washington, D.C. 20036-5339
Tel: (202) 857-6000
Fax: (202) 638-4810
CMM/jch

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年11月29日
Date of Application:

出願番号 特願2002-348881
Application Number:

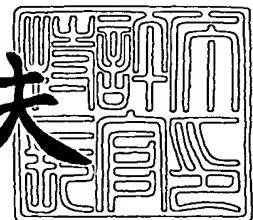
[ST. 10/C] : [JP2002-348881]

出願人 本田技研工業株式会社
Applicant(s):
 三菱化学株式会社

2003年10月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 PSF64371HT

【提出日】 平成14年11月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01G 9/038

H01G 9/058

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 松本 康弘

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 佐藤 健児

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社内

【氏名】 武田 政幸

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

【氏名】 長岡 秀男

【特許出願人】

【識別番号】 000005326

【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000005968

【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077805

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐藤 辰彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100077665

【弁理士】

【氏名又は名称】 千葉 剛宏

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015174

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9711295

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】

電気二重層キャパシタ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セパレータと、該セパレータを介して対向配置された一対の電極とからなる電極素子を備え、該電極素子に非水系電解液を含浸した電気二重層キャパシタにおいて、

該非水系電解液は第四級アンモニウム塩を環状カーボネートに溶解してなり、該電極素子に含浸せしめられた該非水系電解液中に含まれる不純物の量が、グリコール類 30 ppm 以下、一価アルコール類 30 ppm 以下、第三級アミン類 20 ppm 未満であることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項 2】

前記電極素子に含浸せしめられた前記非水系電解液に含まれる水分が 50 ppm 以下であることを特徴とする請求項 2 記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 3】

前記第四級アンモニウム塩は、テトラフルオロホウ酸トリエチルメチルアンモニウムであることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 4】

前記環状カーボネートは、プロピレンカーボネートであることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 5】

前記非水系電解液は、テトラフルオロホウ酸トリエチルメチルアンモニウムを、プロピレンカーボネートに、0.1 ~ 2.5 モル／リットルの範囲の濃度で溶解してなることを特徴とする請求項 4 記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 6】

前記電極は、活性炭を用いて構成される分極性電極であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項記載の電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、電気二重層キャパシタに関し、さらに詳しくは、非水系電解液を用いる電気二重層キャパシタに関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

電気二重層キャパシタは、セパレータと、該セパレータを介して対向配置された一対の分極性電極とからなる電極素子がケースの中に密封された構造を備え、該電極素子には電解液が含浸されている。

【0003】

前記分極性電極は、例えば、活性炭粒子をプレス成形したり、適当なバインダーと練り合わせたものを集電体金属上に塗布することにより形成されている。また、前記分極性電極は、活性炭纖維上にアルミニウムをプラズマ溶射したものを使うこともできる。

【0004】

前記電解液としては、硫酸或いは水酸化カリウム水溶液等の水系電解液と、プロピレンカーボネート等の有機溶媒に第四級アンモニウム塩を溶解した非水系電解液とが知られている。前記非水系電解液は、電気二重層キャパシタに用いると駆動電圧を高くすることができ、水系電解液を用いる場合よりもエネルギー密度を高くすることができるので、電気自動車に搭載される電気二重層キャパシタ等のように高出力が必要とされる用途に適している。

【0005】

ところで、前記非水系電解液に含有される微量の不純物は、電気二重層キャパシタの耐電圧を低下させたり、電気二重層キャパシタの容量を劣化させることが知られている。前記不純物には、前記プロピレンカーボネート等の有機溶媒に含まれるプロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のグリコール類や、前記第四級アンモニウム塩に含まれる未反応原料である第三級アミン、該第三級アミンの反応生成物としての第三級アンモニウム塩がある。

【0006】

そこで、前記非水系電解液中のグリコール類の含有量を100ppm以下とすることにより、電気二重層キャパシタの耐電圧の低下、容量の劣化を抑制することが提案されている（例えば特許文献1参照。）。また、前記非水系電解液中の第三級アミン及び第三級アンモニウム塩の含有量を2ミリモル/kg以下とすることにより、電気二重層キャパシタの耐電圧の低下、容量の劣化を抑制することが提案されている（例えば特許文献2参照。）。

【0007】

しかしながら、前記グリコール類或いは第三級アミン及び第三級アンモニウム塩の含有量を前記範囲とした非水系電解液を用いても、前記電気二重層キャパシタは高電圧で連続的に電圧印加して使用したときの抵抗の上昇が大きいとの不都合がある。また、前記電気二重層キャパシタは自己放電特性が低く、長期に亘って放置した場合のエネルギー残存率が不十分であるとの不都合がある。

【0008】**【特許文献1】**

特開2000-331887号公報

【特許文献2】

特開2000-311839号公報

【0009】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、かかる不都合を解消して、高電圧で連続的に電圧印加して使用しても抵抗の上昇が少なく、かつ長期放置後のエネルギー残存率が高い電気二重層キャパシタを提供することを目的とする。

【0010】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、前記従来技術の問題点について検討した結果、電気二重層キャパシタに用いられる非水系電解液には、該電解液自体に含まれる不純物以外にも、該電解液を電解素子に含浸させた後に該電解液に含まれるようになる不純物があることを知見した。

【0011】

本発明者らは、前記知見に基づいてさらに検討を重ね、前記非水系電解液を前記電解素子に含浸させた後に該電解液に含まれるようになる不純物のうち、グリコール類、一価アルコール類、第三級アミン類の3種の物質が、前記電気二重層キャパシタ性能に影響を及ぼすことを見出した。本発明者らの検討によれば、前記非水系電解液にこのような不純物が含まれていると、電気二重層キャパシタを高温高電圧で連続的に電圧を印加して使用したときに、活性炭電極と該電解液との界面で該電解液が電気化学的に分解されてガスが発生し、該ガスに起因して抵抗が上昇するものと考えられる。また、前記電気二重層キャパシタを長期に亘って放置すると、前記不純物により自己放電が促進され、エネルギー残存率が低くなるものと考えられる。

【0012】

この結果、本発明者らは、前記3種の物質の含有量を所定の許容値の範囲とすることにより、前記電気二重層キャパシタを高電圧で連続的に電圧印加して使用しても抵抗の上昇が少なく、かつ長期放置後のエネルギー残存率を高くすることができますを見出し、本発明を完成した。

【0013】

そこで、本発明の電気二重層キャパシタは、前記目的を達成するために、セパレータと、該セパレータを介して対向配置された一対の電極とからなる電極素子を備え、該電極素子に非水系電解液を含浸した電気二重層キャパシタにおいて、該非水系電解液は第四級アンモニウム塩を環状カーボネットに溶解してなり、該電極素子に含浸せしめられた該非水系電解液中に含まれる不純物の量が、グリコール類30 ppm以下、一価アルコール類30 ppm以下、第三級アミン類20 ppm未満であることを特徴とする。

【0014】

本発明の電気二重層キャパシタによれば、前記非水系電解液中に不純物として含まれるグリコール類、一価アルコール類、第三級アミン類の3種の物質の含有量を前記範囲とすることにより、前記電極と該電解液との界面での該電解液の電気化学的分解を抑制して、抵抗の上昇を低減することができる。また、前記3種

の物質の含有量を前記範囲とすることにより、自己放電を抑制して、長期放置後のエネルギー残存率、即ち電圧維持率を高くすることができる。

【0015】

本発明の電気二重層キャパシタは、前記電極素子に含浸せしめられた前記非水系電解液に含まれる水分が50 ppm以下であることが好ましい。前記非水系電解液が50 ppmを超える水分を含んでいると、該非水系電解液の溶媒である環状カーボネートの加水分解により、グリコール類、一価アルコール類の含有量が経時的に増大する。また、前記非水系電解液が50 ppmを超える水分を含んでいると、該非水系電解液に含まれる第四級アンモニウム塩が分解し、前記第三級アミン類の含有量が経時的に増大する。

【0016】

本発明の電気二重層キャパシタにおいて、前記第四級アンモニウム塩は、テトラフルオロホウ酸トリエチルメチルアンモニウムであることが好ましい。前記テトラフルオロホウ酸トリエチルメチルアンモニウムを用いることにより、イオンの移動度と塩の解離度が大きく優れた電気伝導率を備え、分解電圧が高く、耐加水分解性と熱安定性とに優れた電解液を得ることができる。

【0017】

また、本発明の電気二重層キャパシタにおいて、前記環状カーボネートは、プロピレンカーボネートであることが好ましい。プロピレンカーボネートを用いることにより、優れた電気伝導率を備え、分解電圧が高く、広い温度範囲で使用することができる電解液を得ることができる。

【0018】

前記第四級アンモニウム塩としてテトラフルオロホウ酸トリエチルメチルアンモニウムを用い、前記環状カーボネートとしてプロピレンカーボネートを用いる場合、テトラフルオロホウ酸トリエチルメチルアンモニウムを、プロピレンカーボネートに、0.1～2.5モル／リットルの範囲の濃度で溶解することが好ましい。前記濃度が0.1モル／リットル未満では前記電解液の導電率が低くなるために前記電気二重層キャパシタの内部抵抗が増大し、3.0モル／リットルを超えると低温になったときに塩が析出して不具合を生じる虞がある。

【0019】

また、本発明の電気二重層キャパシタにおいて、前記電極は、前記非水系電解液に対して電気化学的に不活性であり、適度な電気導伝性を備え、電荷が蓄積する電極界面が大きいことから、活性炭を用いて構成される分極性電極であることが好ましい。

【0020】**【発明の実施の形態】**

次に、添付の図面を参照しながら本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。図1（a）は本実施形態の電気二重層キャパシタの構成を示す説明的断面図、図1（b）は図1のA部拡大図、図2はプロピレンジリコールの濃度と抵抗上昇率との関係を示すグラフ、図3はn-ブタノールの濃度と抵抗上昇率との関係を示すグラフ、図4は第三級アミン類の濃度と電圧維持率との関係を示すグラフである。

【0021】

図1（a）に示すように、本実施形態の電気二重層キャパシタ1は、金属製の有底円筒状容器2に電極素子3を収容し、容器2の開口部2aを蓋体4で密封した構成を備えている。前記電極素子3は、図1（b）に示すように、集電体8の両面に炭素質物質層9を形成してなる一対の分極性電極5、5をセパレータ6を介して対向配置することにより正極及び負極とし、中空巻芯7の周囲に巻回すことにより形成されている。そして、前記電極素子3には非水系電解液が含浸されている。

【0022】

炭素質物質層9は、前記非水系電解液に対して電気化学的に不活性であり、適度な電気導伝性を備えていることから、炭素質物質を主成分とすることが好ましく、さらに電荷が蓄積する電極界面が大きいことから、窒素吸着法によるBET吸着等温式から求めた比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の活性炭を用いることが好ましい。前記活性炭の比表面積は、炭素質種による単位面積当たりの静電容量（F/m²）、高比表面積化に伴う嵩密度の低下等の理由から一概には言えないが、窒素吸着法によるBET吸着等温式から求めた比表面積として30～2500m

2 / g の範囲にあることが好ましく、特に $300 \sim 2300 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲にあることにより体積当たりの静電容量が大きくなるので好ましい。

【0023】

また、粒状の炭素質物質を用いる場合には、電極の嵩密度を向上させ、内部抵抗を低減することから、平均粒子径を $30 \mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。

【0024】

炭素質物質を主成分とする炭素質物質層9は、前記炭素質物質と、導電剤と、バインダー物質とから構成され、従来公知の方法により成形することが可能である。

【0025】

前記導電剤としては、アセチレンブラック、ケッテンブラック等のカーボンブラック、天然黒鉛、熱膨張黒鉛、炭素纖維、酸化ルテニウム、酸化チタン、アルミニウム、ニッケル等の金属ファイバー等を用いることができる。前記導電剤は単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。前記導電剤は、少量で効果的に導電性が向上することから、アセチレンブラックまたはケッテンブラックを用いることが特に好ましい。

【0026】

前記導電剤の前記炭素質物質に対する配合量は、前記炭素質物質が活性炭である場合、活性炭の嵩密度により異なるが、活性炭の重量の $4 \sim 50\%$ 、特に $5 \sim 30\%$ とすることが好ましい。前記導電剤の配合量が前記範囲より多いと、炭素質物質層9全体に占める活性炭の割合が少なくなるので、静電容量が減少する。

【0027】

前記バインダー物質としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、カルボキシメチルセルロース、フルオロオレフィン共重合体架橋ポリマー、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリイミド、石油ピッチ、石炭ピッチ、フェノール樹脂等の材料を挙げることができる。前記バインダー物質は、前記材料を1種以上用いることが好ましい。

【0028】

炭素質物質層9の成形方法としては、例えば、炭素質物質と、導電剤としての

アセチレンブラックとの混合物に、バインダー物質としてのポリテトラフルオロエチレンを添加して、混合した後、プレス成形する方法等を挙げることができる。

【0029】

また、導電剤、バインダー物質を用いずに、炭素質物質のみを焼結して炭素質物質層9としてもよく、導電剤を用いずに、炭素質物質とバインダー物質とを焼結して炭素質物質層9としてもよい。このような方法として、例えば、炭素質物質と、ピッチ、タール、フェノール樹脂等のバインダー物質とを混合して成形した後、不活性雰囲気下で熱処理して得られる焼結体を炭素質物質層9とする方法等を挙げることができる。

【0030】

炭素質物質層9は、薄い塗布膜であってもよく、成形体であってもよい。前記成形体は、シート状または板状の成形体であってもよく、さらに複合物からなる板状の成形体であってもよい。

【0031】

前記集電体8としては、電気化学的及び化学的に耐食性を備える材料であればよく、特に限定されるものではないが、例えば、正極にはステンレス、アルミニウム、チタン、タンタル等を好適に用いることができ、負極にはステンレス、アルミニウム、ニッケル、銅等を好適に用いることができる。

【0032】

前記セパレータ6としては、特に限定されるものではないが、薄くて電気絶縁性が高く、イオン通過性の高い材料であることが好ましく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、紙、レーヨン等の不織布を好適に用いることができる。

【0033】

前記電極素子3に含浸される非水系電解液としては、第四級アンモニウム塩を環状カーボネートに溶解したものが用いられる。

【0034】

前記第四級アンモニウム塩は、第四級アンモニウムカチオンと、含フッ素アニオンとを組み合わせてなる。前記第四級アンモニウムカチオンとしては、例えば

、テトラメチルアンモニウム、エチルトリメチルアンモニウム、ジエチルジメチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、N, N-ジメチルピロリジニウム、N-エチル-N-メチルピロリジニウム、N, N-ジメチルピペリジニウム、ベンジルトリメチルアンモニウム、N-エチルピリジニウム、N, N'-ジメチルイミダゾリウム、N-エチル-N'-メチルイミダゾリウム等を挙げることができる。前記第四級アンモニウムカチオンとしては、イオンの移動度と塩の解離度が大きく優れた電気伝導率を備え、分解電圧が高く、耐加水分解性と熱安定性とに優れた電解液を得ることができることから、トリエチルメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウムを好適に用いることができる。

【0035】

前記第四級アンモニウムカチオンは、通常、第三級アミンをアルキルハライドまたは炭酸ジエステルと反応させて製造することができる。しかし、生成物である前記第四級アンモニウムカチオンは、ハロゲンイオンを含まないことが好ましく、第三級アミンを炭酸ジエステルと反応させる方法を好適に用いることができる。

【0036】

前記第四級アンモニウムカチオンと組み合わせるアニオンとしては、例えば、テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸、ヘキサフルオロヒ酸、ヘキサフルオロアンチモン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ビス（トリフルオロメタノスルホニル）イミド、トリス（トリフルオロメタンスルホニル）メチド、過塩素酸等を挙げることができる。前記アニオンは、イオンの移動度と塩の解離度が大きく優れた電気伝導率を備え、分解電圧が高く、耐加水分解性と熱安定性とに優れた電解液を得できることから、テトラフルオロホウ酸を最も好ましく用いることができる。

【0037】

前記非水系電解液は、優れた電気伝導率を備え、分解電圧が高く、広い温度範囲で使用することができるため、前記環状カーボネートを主成分とする溶媒を用いることが好ましい。前記環状カーボネートとしては、例えば、エチレンカーボ

ボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等を挙げることができる。前記環状カーボネートは、単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよいが、優れた電気伝導率を備え、分解電圧が高く、広い温度範囲で使用することができる電解液を得ることができることから、プロピレンカーボネートを最も好ましく用いることができる。

【0038】

前記溶媒は、前記環状カーボネートのみからなることが好ましいが、前記環状カーボネートを他の非水系溶媒と混合して用いてもよい。前記環状カーボネートと混合して用いることができる他の非水系溶媒は、特に限定されるものではないが、例えば、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネート、酢酸メチル、プロピオン酸メチル等の脂肪族モノカルボン酸エステル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジボニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリジノン、N-メチルオキサゾリジノン、N, N'-ジメチルイミダゾリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、リン酸トリメチル、ジメトキシエタン等のエーテル類等を挙げることができる。前記非水系溶媒は、単独で前記環状カーボネートと混合して用いてもよく、2種以上混合したものをさらに前記環状カーボネートと混合して用いてもよい。

【0039】

前記非水系電解液は、前記第四級アンモニウム塩としてテトラフルオロホウ酸トリエチルメチルアンモニウムを用い、前記環状カーボネートとしてプロピレンカーボネートを用いる場合、テトラフルオロホウ酸トリエチルメチルアンモニウムを、プロピレンカーボネートに、0.1～2.5モル／リットル、特に0.5～2.0モル／リットルの範囲の濃度で溶解することが好ましい。

【0040】

そして、本実施形態の電気二重層キャパシタ1では、電極素子3に含浸せしめられた前記非水系電解液が、不純物としてのグリコール類、一価アルコール類、

第三級アミン類の含有量が所定の許容値の範囲とされており、さらに水分の含有量が所定の許容値の範囲とされている。

【0041】

前記グリコール類としては、プロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等を挙げることができ、前記グリコール類は前記非水系電解液の溶媒である環状カーボネートの不純物として、あるいは分極性電極5からの溶出物として、前記非水系電解液に含有される。

【0042】

前記環状カーボネートは、アルキレンオキシドと二酸化炭素とを高温高圧で反応させる方法またはグリコールと環状カーボネートを触媒下反応させることにより製造されているので、プロピレンカーボネートであればプロピレングリコールを、エチレンカーボネートであればエチレングリコールを不可避的に含んでいる。このようなグリコール類は、前記環状カーボネートの製造工程においてできるだけ除去されることが望ましい。しかし、前記製造方法では通常200～2000 ppm程度のグリコール類が生成物である前記環状カーボネートに含まれている。

【0043】

また、前記分極性電極5の製造工程では、前記炭素質物質の混練助剤または塗工のためのスラリー溶媒として、プロピレングリコール、エチレングリコール等のグリコール類を用いることが多く、製造後の乾燥が不十分であると、分極性電極5に含浸された前記非水系電解液中に前記グリコール類が溶出する。

【0044】

前記非水系電解液に前記グリコール類が含まれていると、電気二重層キャパシタ1に連続して電圧を印加して使用したときに、抵抗の上昇率が高くなる。そこで、本実施形態の電気二重層キャパシタ1において、前記非水系電解液は、不純物として含有する前記グリコール類が30 ppm以下であることが必要であり、30 ppmを超える場合には前記抵抗の上昇を抑制することができない。本実施形態の電気二重層キャパシタ1では、不純物として含有する前記グリコール類は、好ましくは20 ppm以下、さらに好ましくは10 ppm以下とされる。

【0045】

前記非水系電解液中の前記グリコール類の含有量を前記範囲とする方法としては、前記環状カーボネット中の前記グリコール類を予め低減する方法、前記分極性電極5を十分に乾燥する方法、非水系電解液中の水分の含有量を低減して前記環状カーボネットの加水分解により経時的に前記グリコール類が増加することを抑制する方法等がある。

【0046】

前記環状カーボネット中の前記グリコール類を予め低減する方法としては、具体的には、前記環状カーボネットを精密蒸留するか、シリカゲル、活性炭、活性アルミナ、モレキュラーシーブ等の吸着剤で吸着処理する方法がある。前記精密蒸留は、還流比、精留温度、減圧度等の条件の設定により、異なる結果が得られる。これに対して前記吸着処理する方法は、操作が容易であるので好ましい。

【0047】

前記非水系電解液中の前記グリコール類の含有量を前記範囲とする方法は、それぞれ単独に行ってもよく、組み合わせて行ってもよい。

【0048】

前記一価アルコール類としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、s-ブタノール、t-ブタノール等の炭素数4以下のアルコールを挙げることができる。前記一価アルコール類は前記非水系電解液の溶媒として環状カーボネットに混合される鎖状カーボネット、モノカルボン酸エステル、リン酸エステル等の非水系溶媒の不純物として、前記非水系電解液の溶質である第四級アンモニウム塩の不純物として、分極性電極5からの溶出物として、あるいは前記非水系電解液の調製時もしくは保存中の分解生成物として、前記非水系電解液に含有される。

【0049】

前記分極性電極5の製造工程では、前記炭素質物質の混練助剤または塗工のためのスラリー溶媒として、一価アルコール類を用いることが多く、製造後の乾燥が不十分であると、分極性電極5に含浸された前記非水系電解液中に前記一価アルコール類が溶出する。また、前記第四級アンモニウム塩は、再結晶の際に一価

アルコール類を用いることがあり、再結晶後の乾燥が不十分であると、前記非水系電解液中に前記一価アルコール類が混入する。

【0050】

前記非水系電解液に前記一価アルコール類が含まれていると、電気二重層キャパシタ1に連続して電圧を印加して使用したときに、抵抗の上昇率が高くなる。そこで、本実施形態の電気二重層キャパシタ1において、前記非水系電解液は、不純物として含有する前記一価アルコール類が30 ppm以下であることが必要であり、30 ppmを超える場合には前記抵抗の上昇を抑制することができない。本実施形態の電気二重層キャパシタ1では、不純物として含有する前記一価アルコール類は、好ましくは20 ppm以下、さらに好ましくは10 ppm以下とされる。

【0051】

前記非水系電解液中の前記一価アルコール類の含有量を前記範囲とする方法としては、前記環状カーボネート中の前記グリコール類を予め低減する方法、前記分極性電極5、第四級アンモニウム塩を十分に乾燥する方法、非水系電解液中の水分の含有量を低減して前記環状カーボネートの加水分解により経時的に前記一価アルコール類が増加することを抑制する方法等がある。

【0052】

前記環状カーボネート中の前記一価アルコール類を予め低減する方法としては、前記グリコール類の場合と同一であり、前記環状カーボネートを精密蒸留するか、前記吸着剤で吸着処理する方法がある。

【0053】

前記非水系電解液中の前記一価アルコール類の含有量を前記範囲とする方法は、それぞれ単独に行ってもよく、組み合わせて行ってもよい。

【0054】

前記第三級アミン類としては、トリメチルアミン、エチルジメチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N-メチルピロリジン、N-エチルピロリジン、N-メチルイミダゾール、N-エチルイミダゾール等を挙げることができる。また、本明細書では、前記第三級アミン類が前記非

水系電解液中でプロトン酸と結合して形成される第三級アミン塩類も、該第三級アミン類に含むものとする。

【0055】

前記第三級アミン類は、前記第四級アンモニウム塩の未反応原料に由来する。前記第四級アンモニウム塩は、炭酸ジエステルによる第三級アミン類の第四級化反応により製造される。前記第四級化反応は、特公平7-116113号公報に記載された方法に準拠して行うことができ、例えば、メタノール等のアルコールを溶媒とし、第三級アミン／炭酸ジエステルの原料モル比を通常1／1～1／5、好ましくは1／1. 1～1／3として行われる。反応圧力は、常圧、減圧下、加圧下のいずれでもよい。また、前記炭酸ジエステルとしては、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジイソピル等を用いることができるが、炭酸ジメチル等のようにアルキル基の炭素数が少ない方が前記第四級化反応が速やかに進行するので好ましい。前記第四級化反応による前記第四級アンモニウム塩の収率は、通常99%以上であり、反応条件を適切に選択することにより、99. 5%以上、さらには99. 8%以上になる。

【0056】

しかし、前記第四級化反応は、溶媒、原料モル比、温度、圧力、時間等の反応条件の設定によって、前記第四級アンモニウム塩の収率が低くなることがある。このような場合に前記第四級アンモニウム塩の精製が不十分であると、前記第三級アミン類が前記非水系電解液に混入する。

【0057】

また、前記第三級アミン類は、前記非水系電解液の保存中における前記第四級アンモニウム塩の分解反応により生成し、或いは前記第四級アンモニウム塩自体の熱分解により生成することもある。さらに、分極性電極5を構成する活性炭は水分を吸着しやすいので、分極性電極5の乾燥が不十分であるときには、該活性炭に吸着された水分が、分極性電極5に含浸された前記非水系電解液中の前記第四級アンモニウム塩と反応し、前記第三級アミン類を生成する。

【0058】

前記非水系電解液に前記第三級アミン類が含まれていると、電気二重層キャパ

シタ1を長期に亘って放置したときに、自己放電によりエネルギー残存率（電圧維持率）が低くなる。そこで、本実施形態の電気二重層キャパシタ1において、前記非水系電解液は、不純物として含有する前記第三級アミン類が20ppm未満であることが必要であり、20ppm以上の場合には電気二重層キャパシタ1を長期に亘って放置したときに、前記エネルギー残存率（電圧維持率）の低下を抑制することができない。本実施形態の電気二重層キャパシタ1では、不純物として含有する前記第三級アミン類は、好ましくは10ppm以下、さらに好ましくは5ppm以下とされる。

【0059】

前記非水系電解液中の前記第三級アミン類の含有量を前記範囲とする方法としては、前記炭酸ジエステルによる第三級アミン類の第四級化反応における反応条件を適切に選択することにより、前記第四級アンモニウム塩の収率を極力高くする方法、反応生成物である該第四級アンモニウム塩中に残留する未反応の前記第三級アミン類を除去する方法、該第四級アンモニウム塩及び前記非水系電解液の取り扱い温度、保存温度等の温度管理に留意して該第四級アンモニウム塩の熱分解を抑制する方法等がある。

【0060】

前記第四級アンモニウム塩中に残留する未反応の前記第三級アミン類を除去する方法としては、該第四級アンモニウム塩を減圧下に加熱することにより該第三級アミン類を蒸発させて除去する方法、該第四級アンモニウム塩を再結晶する方法等を挙げることができる。但し、前記再結晶を行う際には、再結晶に使用する溶媒の種類、量、晶析温度、回数等の条件に注意する必要がある。

【0061】

前記非水系電解液中の前記第三級アミン類の含有量を前記範囲とする方法は、それぞれ単独に行ってもよく、組み合わせて行ってもよい。

【0062】

前記電極素子3に含浸せしめられた前記非水系電解液中の不純物の含有量は、電気二重層キャパシタ1から抽出した該非水系電解液を分析することにより測定することができる。前記分析は、前記グリコール類、一価アルコール類について

は、ガスクロマトフィー、液体クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフ質量分析法等の分析方法により行うことができる。また、前記第三級アミン類については、液体クロマトグラフィー、イオンクロマトグラフィー、キャピラリー電気泳動法等の分析方法により行うことができる。

【0063】

また、前記電極素子3に含浸せしめられた前記非水系電解液中に含まれる水分は、前記環状カーボネートまたは該環状カーボネートと混合して用いられる前記非水系溶媒自体に含まれているものと、前記第四級アンモニウム塩に含まれているものとに由来する。前記非水系電解液に水分が含まれていると、該水分により前記環状カーボネートが加水分解して前記グリコール類、一価アルコール類を生成し、或いは該水分が前記第四級アンモニウム塩と反応して前記第三級アミン類を生成する。

【0064】

そこで、本実施形態の電気二重層キャパシタ1において、前記非水系電解液は、水分の含有量が50 ppm以下であることが好ましく、50 ppm以上の場合には前記環状カーボネートの加水分解や、該水分と前記第四級アンモニウム塩との反応を抑制することが難しくなる。本実施形態の電気二重層キャパシタ1では、前記水分の含有量は、さらに好ましくは30 ppm以下、最も好ましくは20 ppm以下とされる。

【0065】

次に、本発明の実施例と比較例とを示す。

【0066】

【実施例1】

本実施例では、まず、活物質としての活性炭に、アセチレンブラック、ポリテトラフルオロエチレンを、活性炭：アセチレンブラック：ポリテトラフルオロエチレン=84：8：8の重量比で混合し、混合物を得た。前記混合物にさらに混練助剤としてイソプロパノールを加えて、8分間の加圧混練を行ってポリテトラフルオロエチレンがフィブリル化された混練物を得た。

【0067】

次に、前記混練物を粉碎して、平均粒子径約1mmの粉碎粉とし、該粉碎粉をカレンダ処理に供してシート状成形物を得た。次に、前記シート状成形物を圧延して、幅110mmの電極シート（炭素質物質層）9を作成し、該電極シートを幅115mmのアルミニウム製集電体8の両面に貼り合わせて分極性電極5を作成した。前記分極性電極5は、3リットル／分の流量で供給される150℃の乾燥空気に30分間曝露することにより、連続的に乾燥した。

【0068】

次に、2枚の前記分極性電極5をレーヨン系セパレータ6を介して対向配置し、電極素子3を作成した。次に、前記電極素子3を長さ方向に巻き取り、アルミニウム製の有底円筒状容器2の中空巻芯7の周囲に収容し、電極5、5とセパレータ6とが巻芯7の周囲に巻回された状態とした。次に、電極素子3を収容した有底円筒状容器2を、5Paの減圧下、160℃の温度で24時間乾燥させた。

【0069】

次に、トリエチルアミンと炭酸ジメチルとを、トリエチルアミン／炭酸ジメチル=1／1.5のモル比で、メタノールを溶媒として混合し、1.5MPaの加圧下、135℃の温度で15時間加熱して、転化率が99.9%に達するまで第四級化反応を行い、トリエチルメチルアンモニウムメチルカーボネート反応液を得た。前記転化率はガスクロマトグラフィーにより測定した。

【0070】

次に、前記トリエチルメチルアンモニウムメチルカーボネート反応液を、42%ホウフッ化水素酸水溶液と常温にて反応させ、テトラフルオロホウ酸トリエチルメチルアンモニウム反応液を得た。次に、前記テトラフルオロホウ酸トリエチルメチルアンモニウム反応液にn-ブタノールを加え、精密蒸留によりメタノール、炭酸ジメチル、水を除去することにより、粗テトラフルオロホウ酸トリエチルメチルアンモニウムを含む釜残液を得た。次に、前記粗テトラフルオロホウ酸トリエチルメチルアンモニウムを、n-ブタノール／水混合溶媒（重量比85／15）を用いて晶析精製して、精製テトラフルオロホウ酸トリエチルメチルアンモニウムを得た。

【0071】

次に、前記精製テトラフルオロホウ酸トリエチルメチルアンモニウムを、精密蒸留により精製されたプロピレンカーボネートに溶解した後、減圧蒸留によりプロピレンカーボネートの一部を留去する一方、水分とn-ブタノールとを除去して、1.8モル／リットルのテトラフルオロホウ酸トリエチルメチルアンモニウム-プロピレンカーボネート溶液を調製し、非水系電解液とした。

【0072】

次に、前記非水系電解液を、前記有底円筒状容器2に収容された電極素子3に含浸せしめ、容器2の開口部2aを蓋体4で密封することにより、図1に示す構成を備える電気二重層キャパシタ1を作成した。

【0073】

電気二重層キャパシタ1を作成後、電極素子3に含浸せしめられた前記非水系電解液を採取してガスクロマトグラフィーにより分析したところ、該非水系電解液は、グリコール類としてプロピレングリコール3ppmを含んでいた。また、一価アルコール類としてのn-ブタノールの含有量をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、2ppmであった。また、第三級アミン類としてのトリエチルアミンの含有量をイオンクロマトグラフィーにより分析したところ、検出限界以下であり、10ppm未満と推定された。

【0074】

また、前記非水系電解液に含まれる水分をカールフィッシャー水分計により測定したところ、44ppmであった。

【0075】

次に、本実施例で得られた電気二重層キャパシタ1を、25℃の環境下、20Aの電流で定電流充電して2.7Vの電圧に到達した後、さらに10分間定電圧充電した。次に、1.0Vの電圧まで30Aの電流にて定電流放電を行った後の跳ね返り電圧分を電流値で除算し、初期抵抗値を算出した。

【0076】

次に、本実施例で得られた電気二重層キャパシタ1を、45℃の環境下、2.5Vの電圧を連続印加し、256時間経過後の抵抗値を測定し、前記初期抵抗値に対する抵抗上昇率を算出した。結果を表1、2、図2、3に示す。

【0077】**【実施例2】**

電気二重層キャパシタ1を作成後、電極素子3に含浸せしめられた前記非水系電解液を採取してガスクロマトグラフィーにより分析したときに、該非水系電解液が、グリコール類としてプロピレングリコール23 ppmを含むように調整した以外は、実施例1と全く同一にして電気二重層キャパシタ1を作成した。

【0078】

次に、本実施例で得られた電気二重層キャパシタ1に対して、実施例1と全く同一にして、初期抵抗値と256時間経過後の抵抗値を測定し、該初期抵抗値に対する抵抗上昇率を算出した。結果を表1、図2に示す。

【0079】**【比較例1】**

電気二重層キャパシタ1を作成後、電極素子3に含浸せしめられた前記非水系電解液を採取してガスクロマトグラフィーにより分析したときに、該非水系電解液が、グリコール類としてプロピレングリコール58 ppmを含むように調整した以外は、実施例1と全く同一にして電気二重層キャパシタ1を作成した。

【0080】

次に、本比較例で得られた電気二重層キャパシタ1に対して、実施例1と全く同一にして、初期抵抗値と256時間経過後の抵抗値を測定し、該初期抵抗値に対する抵抗上昇率を算出した。結果を表1、図2に示す。

【0081】**【比較例2】**

電気二重層キャパシタ1を作成後、電極素子3に含浸せしめられた前記非水系電解液を採取してガスクロマトグラフィーにより分析したときに、該非水系電解液が、グリコール類としてプロピレングリコール112 ppmを含むように調整した以外は、実施例1と全く同一にして電気二重層キャパシタ1を作成した。

【0082】

次に、本比較例で得られた電気二重層キャパシタ1に対して、実施例1と全く同一にして、初期抵抗値と256時間経過後の抵抗値を測定し、該初期抵抗値に

対する抵抗上昇率を算出した。結果を表1、図2に示す。

【0083】

【表1】

	プロピレングリコール 濃度 (ppm)	抵抗上昇率 (%)
実施例1	3	103.5
実施例2	23	104.3
比較例1	58	108.7
比較例2	112	113.1

【0084】

表1、図2から、前記非水系電解液に含まれる不純物としてのグリコール類の量が30 ppm以下である場合（実施例1、2）には、連続して電圧を印加して使用したときの抵抗の上昇率が、該上昇率の許容値とされる105%未満であり、抵抗の上昇を抑制することができることが明らかである。これに対して、前記非水系電解液に含まれる不純物としてのグリコール類の量が30 ppmを超える場合（比較例1、2）には、前記抵抗の上昇率が105%を超え、抵抗の上昇が大きくなることが明らかである。

【0085】

【実施例3】

電気二重層キャパシタ1を作成後、電極素子3に含浸せしめられた前記非水系電解液を採取してガスクロマトグラフィーにより分析したときに、該非水系電解液が、一価アルコール類としてn-ブタノール22 ppmを含むように調整した以外は、実施例1と全く同一にして電気二重層キャパシタ1を作成した。

【0086】

次に、本実施例で得られた電気二重層キャパシタ1に対して、実施例1と全く同一にして、初期抵抗値と256時間経過後の抵抗値を測定し、該初期抵抗値に対する抵抗上昇率を算出した。結果を表2、図3に示す。

【0087】**【比較例3】**

電気二重層キャパシタ1を作成後、電極素子3に含浸せしめられた前記非水系電解液を採取してガスクロマトグラフィーにより分析したときに、該非水系電解液が、一価アルコール類としてn-ブタノール53 ppmを含むように調整した以外は、実施例1と全く同一にして電気二重層キャパシタ1を作成した。

【0088】

次に、本比較例で得られた電気二重層キャパシタ1に対して、実施例1と全く同一にして、初期抵抗値と256時間経過後の抵抗値を測定し、該初期抵抗値に対する抵抗上昇率を算出した。結果を表2、図3に示す。

【0089】**【比較例4】**

電気二重層キャパシタ1を作成後、電極素子3に含浸せしめられた前記非水系電解液を採取してガスクロマトグラフィーにより分析したときに、該非水系電解液が、一価アルコール類としてn-ブタノール102 ppmを含むように調整した以外は、実施例1と全く同一にして電気二重層キャパシタ1を作成した。

【0090】

次に、本比較例で得られた電気二重層キャパシタ1に対して、実施例1と全く同一にして、初期抵抗値と256時間経過後の抵抗値を測定し、該初期抵抗値に対する抵抗上昇率を算出した。結果を表2、図3に示す。

【0091】

【表2】

	n-ブタノール 濃度 (ppm)	抵抗上昇率 (%)
実施例 1	2	102.5
実施例 3	22	102.5
比較例 3	53	105.1
比較例 4	102	109.9

【0092】

表2、図3から、前記非水系電解液に含まれる不純物としての一価アルコール類の量が30 ppm以下である場合（実施例1，3）には、連続して電圧を印加して使用したときの抵抗の上昇率が、該上昇率の許容値とされる105%未満であり、抵抗の上昇を抑制することができる事が明らかである。これに対して、前記非水系電解液に含まれる不純物としての一価アルコール類の量が30 ppmを超える場合（比較例3，4）には、前記抵抗の上昇率が105%を超え、抵抗の上昇が大きくなる事が明らかである。

【0093】

【実施例4】

本実施例では、実施例1で得られた電気二重層キャパシタ1を2.5Vまで充電した後、25℃の環境下に72時間、168時間、336時間、840時間放置した後、それぞれの端子電圧を測定し、前記2.5Vの電圧に対する電圧維持率を算出した。結果を、表3、図4に示す。

【0094】

【比較例5】

電気二重層キャパシタ1を作成後、電極素子3に含浸せしめられた前記非水系電解液を採取してイオンクロマトグラフィーにより分析したときに、該非水系電解液が、第三級アミン類であるトリエチルアミン20 ppmを含むように調整した以外は、実施例1と全く同一にして電気二重層キャパシタ1を作成した。

【0095】

次に、本比較例で得られた電気二重層キャパシタ1に対して、実施例4と全く同一にして、電圧維持率を算出した。結果を、表3、図4に示す。

【0096】**【比較例6】**

電気二重層キャパシタ1を作成後、電極素子3に含浸せしめられた前記非水系電解液を採取してイオンクロマトグラフィーにより分析したときに、該非水系電解液が、第三級アミン類であるトリエチルアミン51 ppmを含むように調整した以外は、実施例1と全く同一にして電気二重層キャパシタ1を作成した。

【0097】

次に、本比較例で得られた電気二重層キャパシタ1に対して、実施例4と全く同一にして、電圧維持率を算出した。結果を、表3、図4に示す。

【0098】**【比較例7】**

電気二重層キャパシタ1を作成後、電極素子3に含浸せしめられた前記非水系電解液を採取してイオンクロマトグラフィーにより分析したときに、該非水系電解液が、第三級アミン類であるトリエチルアミン101 ppmを含むように調整した以外は、実施例1と全く同一にして電気二重層キャパシタ1を作成した。

【0099】

次に、本比較例で得られた電気二重層キャパシタ1に対して、実施例4と全く同一にして、電圧維持率を算出した。結果を、表3、図4に示す。

【0100】

【表3】

	第三級アミン類 濃度 (ppm)	電圧維持率 (%)			
		72時間	168時間	336時間	840時間
実施例1	--	96.1	91.1	83.1	62.9
比較例5	20	95.5	89.8	80.7	58.4
比較例6	51	95.1	88.9	79.1	55.7
比較例7	101	95.4	86.8	75.3	49.2

【0101】

表3、図4から、前記非水系電解液に含まれる不純物としての第三級アミン類の量が20ppm未満である場合（実施例1）には、20ppmを超える場合（比較例5～7）に対して、長期間に亘って放置した後にも、高電圧を維持することができ、自己放電特性に優れていることが明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の電気二重層キャパシタの構成例を示す説明的断面図。

【図2】

非水系電解液中のプロピレングリコールの濃度と抵抗上昇率との関係を示すグラフ。

【図3】

非水系電解液中のn-ブタノールの濃度と抵抗上昇率との関係を示すグラフ。

【図4】

非水系電解液中の第三級アミン類の濃度と電圧維持率との関係を示すグラフ。

【符号の説明】

1…電気二重層キャパシタ、 3…電極素子、 5…電極、 6…セパレータ
、 8…集電体、 9…炭素質物質層。

【書類名】

図面

【図1】

FIG.1 (a)

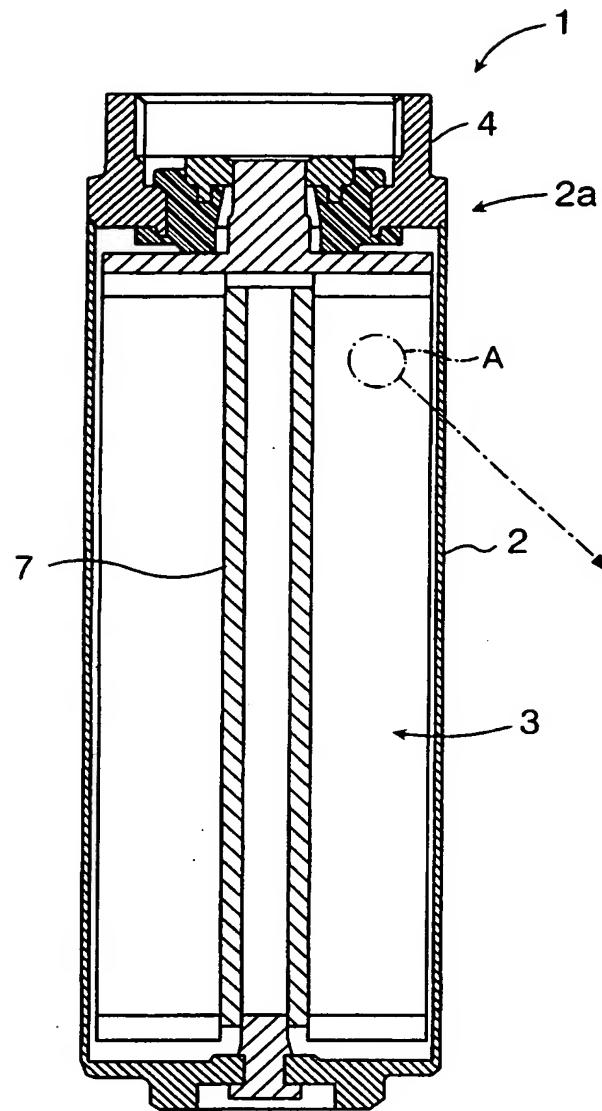
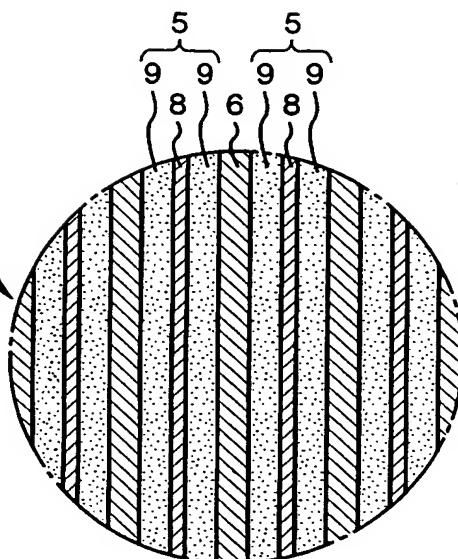
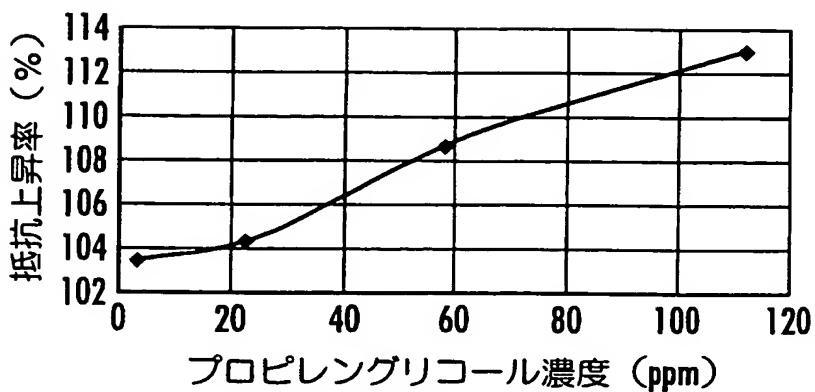


FIG.1 (b)



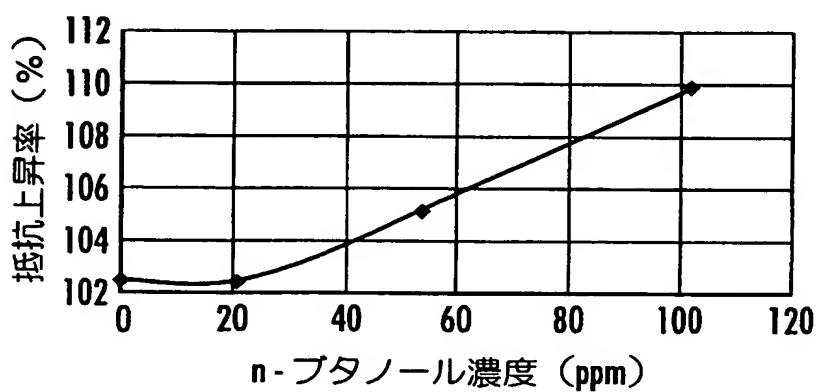
【図 2】

FIG. 2



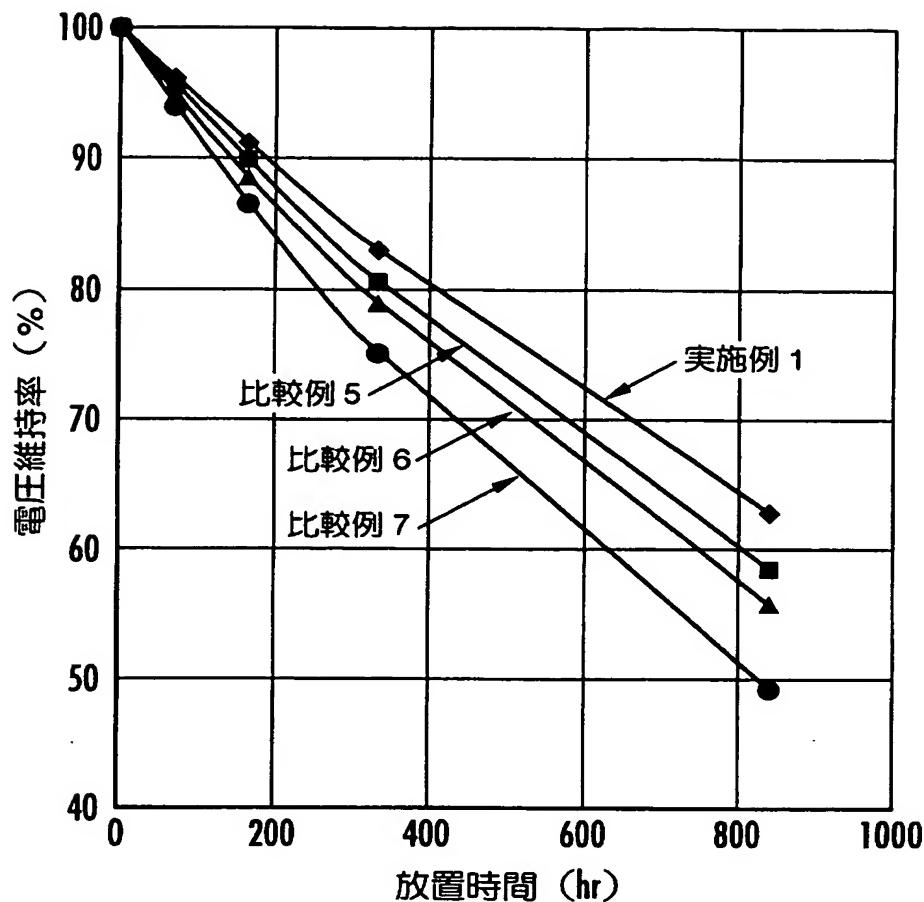
【図 3】

FIG. 3



【図4】

FIG. 4



【書類名】要約書

【要約】

【課題】高電圧で連続的に電圧印加して使用しても抵抗の上昇が少なく、かつ長期放置後のエネルギー残存率が高い電気二重層キャパシタを提供する。

【解決手段】セパレータ6を介して対向配置された一対の電極5、5からなる電極素子3に非水系電解液を含浸してなる。前記非水系電解液は第四級アンモニウム塩を環状カーボネートに溶解してなり、電極素子3に含浸せしめられた該非水系電解液中に含まれる不純物の量が、グリコール類30 ppm以下、一価アルコール類30 ppm以下、第三級アミン類20 ppm未満であり、水分が50 ppm以下である。前記第四級アンモニウム塩は、テトラフルオロホウ酸トリエチルメチルアンモニウムである。前記環状カーボネートは、プロピレンカーボネートである。前記非水系電解液は0.1～2.5モル／リットルの濃度である。電極5は、活性炭を用いて構成される分極性電極である。

【選択図】 図1

特願 2002-348881

出願人履歴情報

識別番号 [000005326]

1. 変更年月日 1990年 9月 6日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区南青山二丁目1番1号
氏 名 本田技研工業株式会社

特願2002-348881

出願人履歴情報

識別番号

[000005968]

1. 変更年月日

1994年10月20日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

氏 名

三菱化学株式会社